

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.6.2004

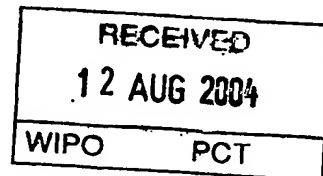
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月 3日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-270778
[ST. 10/C]: [JP 2003-270778]

出 願 人
Applicant(s): 日立化成工業株式会社

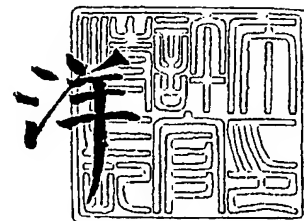
PRIORITY
DOCUMENT

... SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2004年 7月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 H15-003910
【提出日】 平成15年 7月 3日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C03B 5/08
G02B 1/02

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 番 日立化成工業株式会社 総合研究所内
【氏名】 住谷 圭二

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 番 日立化成工業株式会社 総合研究所内
【氏名】 ナチムス セングットバン

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県ひたちなか市大字足崎字西原 1 3 8 0 - 1 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
【氏名】 石橋 浩之

【特許出願人】
【識別番号】 000004455
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088155
【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】
【識別番号】 100092657
【弁理士】
【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014708
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

フッ化カルシウムを溶融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下であることを特徴とするルツボ。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のルツボであって、ルツボ内面がガラス状カーボンにより構成されていることを特徴とするルツボ。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のルツボであって、ルツボ内面を除く部分がカーボンを素材として構成されていることを特徴とするルツボ。

【書類名】明細書

【発明の名称】ルツボ

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ化カルシウムを溶融して冷却することにより単結晶に育成するためのルツボに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、フッ化カルシウムを溶融して冷却することにより単結晶に育成するためのルツボとして、シード（種子結晶）の結晶面に沿ってフッ化カルシウムを単結晶に育成するように構成されたものが知られている（例えば特許文献1参照）。

【0003】

この種のルツボの内面には、フッ化カルシウムの原料が投入される大径の原料収容部と、フッ化カルシウムのシード（種子結晶）が収容される小径のシード収容部とがテーパ状のコーン面を介し連続して形成されている。

【特許文献1】特開平10-265296号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、前述したこの種のルツボの従来例においては、ルツボ内で溶融されたフッ化カルシウムが冷却により収縮する際、ルツボ内面にフッ化カルシウムが付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これが起点となって結晶粒界が発生し易いため、多結晶（異相）が発生し易い。その結果、フッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができないという問題がある。

【0005】

そこで、本発明は、多結晶化を防止してフッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができるルツボを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本件出願の発明者等は、ルツボによりフッ化カルシウムの単結晶を育成する実験の結果、以下のような現象を確認した。すなわち、ルツボ内面と水滴との濡れ性が高い程、良好な単結晶が育成されることを確認した。そして、ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下であれば、ルツボ内面とフッ化カルシウムの溶液との濡れ性が低くなり、良好な単結晶を育成できるとの知見を得て本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明に係るルツボは、フッ化カルシウムを溶融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下であることを特徴とする。

【0008】

本発明に係るルツボでは、ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下であってルツボ内面とフッ化カルシウムの溶液との濡れ性が低いため、ルツボ内で溶融されたフッ化カルシウムが冷却により収縮する際、フッ化カルシウムがルツボ内面から容易に離れるため、フッ化カルシウムの結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。その結果、フッ化カルシウムの単結晶が容易に育成される。

【0009】

本発明のルツボにおいて、ルツボ内面と水滴との接触角は、 90° 以下が好ましく、 85° 以下がさらに好ましい。また、ルツボ内面がガラス状カーボンにより構成され、ルツボ内面を除く部分がカーボンを素材として構成されているのが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明に係るルツボでは、ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下であってルツボ内面とフッ化カルシウムの溶液との濡れ性が低いため、ルツボ内で溶融されたフッ化カルシウムが冷却により収縮する際、フッ化カルシウムがルツボ内面から容易に離れるため、フッ化カルシウムの結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。従って、本発明によれば、フッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、図面を参照して本発明に係るルツボの実施形態を説明する。参照する図面において、図1は一実施形態に係るルツボを備えた真空VB炉の概略構造を示す模式図、図2は図1に示した一実施形態に係るルツボの構造を示す断面図である。

【0012】

図1に示すように、一実施形態に係るルツボ1は、垂直ブリッジマン（以下、VBと略記する）法による単結晶育成装置としての真空VB炉2内において、ヒータ2Aの内側に配置され、シャフト2Bを介して極微速度で昇降されることにより、フッ化カルシウム（ CaF_2 ）の原料Mを溶融して冷却し、これをフッ化カルシウム（ CaF_2 ）の単結晶からなるシード（種子結晶）Sの例えば（1，1，1）方位の結晶面に沿って単結晶に育成するためのものである。

【0013】

真空VB炉2の内部は、真空ポンプ2Cによって 10^{-4} Pa以下に減圧され、ヒータ2Aによって例えば $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 前後に加熱される。このヒータ2Aの加熱によってシードSが溶融するのを防止するため、真空VB炉2のシャフト2Bは、冷却水循環路を構成するように構成されている。

【0014】

すなわち、シャフト2Bは、内管2B1の上端が外管2B2の上端より後退した2重管で構成されており、その上端部にはキャップ状の伝熱部材2Dが嵌合固定されている。そして、この伝熱部材2Dが後述するルツボ1の底部材1Cの中央部に接続されることにより、シードSの下部を強制冷却するように構成されている。

【0015】

ここで、図2に示すように、一実施形態のルツボ1は、ルツボ本体1Aと、ルツボ本体1Aの開口部を覆う蓋部材1Bと、ルツボ本体1Bの下部に固定される底部材1Cとを備えて構成されている。ルツボ本体1Aは、耐熱性があり、かつ、内面の平滑度を高められる材料として、高純度カーボン材（C）で構成されている。そして、ルツボ本体1Aの内面は、フッ化カルシウム（ CaF_2 ）の溶液との濡れ性を低くできるガラス状カーボン（GC）でコーティングされている。ガラス状カーボンを素材として構成されている。

【0016】

ルツボ本体1Aには、フッ化カルシウム（ CaF_2 ）の原料M（図1参照）などが収容される大径の原料収容部1Dが形成されている。また、ルツボ本体1Aから底部材1Cに亘ってその中心部には、例えば円柱状のシードS（図1参照）を収容する小径のシード収容部1Eがストレートな円形孔として形成されている。そして、原料収容部1Dとシード収容部1Eとの間には、原料収容部1Dの底を構成するテーパ状（ロート状）のコーン面1Fが形成されている。

【0017】

一方、蓋部材1Bおよび底部材1Cも耐熱性のある高純度カーボン材で構成されている。そして、底部材1Cの下面中央部には、真空VB炉2のシャフト2Bの上端部に固定された伝熱部材2D（図1参照）を嵌合固定するための接続筒部1C1が突設されている。

【0018】

ここで、原料収容部1Dの壁面1Hとコーン面1Fとの境界部分には凹曲面1Jが形成され、この凹曲面1Jを介して原料収容部1Dの壁面1Hとコーン面1Fとが滑らかに連続している。また、コーン面1Fとシード収容部1Eの壁面1Kとの境界部分には凸曲面1Lが形成され、この凸曲面1Lを介してコーン面1Fとシード収容部1Eの壁面1Kと

が滑らかに連続している。

【0019】

原料収容部1Dの壁面1Hはストレートに形成されており、その壁面1H間の内径は、例えば250mmに設定されている。また、シード収容部1Eの内径は例えば20mmに設定されている。

【0020】

ここで、コーン面1Fのコーン角度 θ が小さ過ぎると、原料収容部1D内で育成されるフッ化カルシウム (CaF_2) の結晶内に残留応力や歪みが発生し、これに起因して多結晶 (異相) が発生し易い。一方、コーン面1Fのコーン角度 θ が大き過ぎると、フッ化カルシウム (CaF_2) の単結晶の育成が阻害され易い。そこで、コーン面1Fのコーン角度 θ は、 $95^\circ \sim 150^\circ$ の範囲のうち最も好ましい範囲として、 $120^\circ \sim 130^\circ$ の範囲に設定されている。

【0021】

また、凹曲面1Jおよび凸曲面1Lは、曲率半径が小さ過ぎて角張っていると、原料収容部1D内で熔融されたフッ化カルシウム (CaF_2) が冷却により結晶化する際、角張った凹曲面1Jおよび凸曲面1Lの部分が核となって多結晶 (異相) が発生し易い。加えて、フッ化カルシウム (CaF_2) が冷却により収縮する際、これらの角張った凹曲面1Jおよび凸曲面1Lにフッ化カルシウム (CaF_2) が付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これに起因して多結晶 (異相) が発生し易い。

【0022】

そこで、凹曲面1Jおよび凸曲面1Lの曲率半径は、原料収容部1Dの壁面1H間の内径 (例えば250mm) の $1/10$ 以上の大きな曲率半径に設定されている。例えば、凹曲面1Jの曲率半径は60mm程度に設定され、凸曲面1Lの曲率半径は50mm程度に設定されている。

【0023】

さらに、原料収容部1Dの壁面1Hやコーン面1Fなどの表面粗さが粗いと、原料収容部1D内で熔融されたフッ化カルシウム (CaF_2) が冷却により結晶化する際、壁面1Hやコーン面1Fなどの微小な凹凸が核となって多結晶 (異相) が発生し易い。加えて、フッ化カルシウム (CaF_2) が冷却により収縮する際、壁面1Hやコーン面1Fにフッ化カルシウム (CaF_2) が付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これに起因して多結晶 (異相) が発生し易い。

【0024】

そこで、ルツボ本体1Aの原料収容部1Dの壁面1Hから凹曲面1J、コーン面1F、凸曲面1Lを経てシード収容部1Eの壁面1Kにわたるルツボ内面は、最大高さ法による表面粗さが少なくとも $R_{\text{max}} 6.4\text{s}$ 以下の例えば $R_{\text{max}} 3.2\text{s}$ 程度に仕上げられている。

【0025】

ここで、原料収容部1Dの壁面1Hやコーン面1Fなどのルツボ内面とフッ化カルシウム (CaF_2) の溶液との濡れ性が高いと、原料収容部1D内で熔融されたフッ化カルシウム (CaF_2) が冷却により収縮する際、壁面1Hやコーン面1Fにフッ化カルシウム (CaF_2) が付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これに起因して多結晶 (異相) が発生し易い。

【0026】

そこで、一実施形態のルツボ1においては、ガラス状カーボン (GC) でコーティングされたルツボの内面、すなわち、ルツボ本体1Aの原料収容部1Dの壁面1Hから凹曲面1J、コーン面1F、凸曲面1Lを経てシード収容部1Eの壁面1Kにわたるルツボ内面とフッ化カルシウム (CaF_2) の溶液との濡れ性を低くするため、ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下の例えば 90° となるようルツボ内面が仕上げられている。

【0027】

以上のように構成された一実施形態のルツボ1は、図1に示すフッ化カルシウム (Ca

F₂)の原料Mを溶融するため、 10^{-4} Pa以下に減圧された真空VB炉2 (図1参照) 内において、 $1400\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 前後に加熱されたヒータ2Aの内側をシャフト2Bにより 10 mm/h 程度の微速度で上昇され、10時間ほど上昇位置に保持される。その際、シャフト2B内を内管2B1から外管2B2へ循環する冷却水により伝熱部材2Dを介してシードSの下部が強制冷却されることにより、シードSの上部を除く部分の溶融が防止される。

【0028】

そして、このルツボ1は、溶融したフッ化カルシウム (CaF_2) の原料Mを冷却してシード (種子結晶) Sの例えば (1, 1, 1) 方位の結晶面に沿って単結晶に育成するため、シャフト2Bにより 1.5 mm/h 以下の例えば 1.0 mm/h 程度の極微速度で下降され、5時間ほど真空VB炉2内の下降位置に保持される。

【0029】

その後、ルツボ1内の溶融したフッ化カルシウム (CaF_2) は、クエンチ (熱衝撃による割れ) を防止するため、真空VB炉2のヒータ2Aをオン・オフ制御することにより、 70°C/h 以下の例えば 30°C/h 程度の冷却速度で冷却される。

【0030】

ここで、一実施形態のルツボ1においては、ガラス状カーボン (GC) でコーティングされたルツボ本体1の内面、すなわち、ルツボ本体1Aの原料収容部1Dの壁面1Hから凹曲面1J、コーン面1F、凸曲面1Lを経てシード収容部1Eの壁面1Kにわたるルツボ内面と水滴との接触角が例えば 90° となるようルツボ内面が仕上げられており、ルツボ内面とフッ化カルシウム (CaF_2) の溶液との濡れ性が極めて低くなっている。

【0031】

このため、ルツボ内で溶融されたフッ化カルシウム (CaF_2) が冷却により収縮する際、フッ化カルシウム (CaF_2) がルツボ内面から容易に離れる。その結果、フッ化カルシウム (CaF_2) の結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制され、フッ化カルシウム (CaF_2) の単結晶が容易に育成される。

【0032】

また、ルツボ本体1の内面が例えば $R_{\text{max}} 3.2\text{ s}$ 程度の平滑面に仕上げられているため、原料収容部1D内で溶融されたフッ化カルシウム (CaF_2) が冷却によりシードSの (1, 1, 1) 方位の結晶面に沿って結晶化する際、多結晶の原因となる核がルツボ内面に発生するのが抑制される。その結果、フッ化カルシウム (CaF_2) の単結晶が容易に育成される。

【0033】

また、ルツボ1内の溶融したフッ化カルシウム (CaF_2) は、 70°C/h 以下の例えば 30°C/h 程度の冷却速度で冷却されるため、クエンチ (熱衝撃による割れ) が防止されて良好な単結晶に育成される。

【0034】

加えて、溶融したフッ化カルシウム (CaF_2) を冷却して単結晶に育成するためにルツボ1を極微速度で下降させる速度、すなわち育成速度が 1.5 mm/h 以下の例えば 1.0 mm/h 程度とされているため、育成される単結晶の結晶方位は、図3に示すように安定する。なお、育成速度を 1.5 mm/h 以上の 2 mm/h とした場合には、図4に示すように結晶方位が分散して安定しないことが判明した。

【実施例1】

【0035】

実施例1～実施例3および比較例1、比較例2として、ルツボ本体1Aの内面と水滴との接触角が異なり、また、ガラス状カーボン (GC) のコーティングの厚さが異なるルツボ1を使用して真空VB炉2によりフッ化カルシウム (CaF_2) の単結晶を育成し、得られた結晶中に発生する多結晶体の発生率を測定して評価した。

【0036】

接触角は、島津製作所製の走査型共焦点レーザ顕微鏡OLS1100を使用した3次元

形状計測により、最大高さ法によって測定した。また、多結晶体の発生率は、Edmund Industrial Optics社製のPolarizer Film (色: グレー、面積: 15インチ×8.5インチ、厚さ0.29mm) 2枚を使用して観察した。すなわち、2枚のフィルムをフィルム面同士が平行となるように設置してフィルム間に結晶を挟み込み、フィルムの片面側から光源光を照射して反対面側から結晶を観察した。そして、結晶の角度や位置を変えて単結晶でない部分を多結晶体として計測した。最終的に多結晶部分の体積を計算し、結晶全体の体積と多結晶部分の体積の比率を多結晶体の発生率とした。そして、多結晶体の発生率が30%以下のものを○として評価し、70%以上のものを×として評価した。

【0037】

評価結果は表1に示すとおりであり、実施例1～実施例3のように、ルツボ内面にガラス状カーボン (GC) が1.5mm以上の厚さでコーティングされていて、その表面の水滴との接触角が100°以下であれば、多結晶体の発生率が30%以下となってフッ化カルシウム (CaF₂) の単結晶が容易に育成されることが判明した。

【0038】

一方、比較例1および比較例2のように、ガラス状カーボン (GC) のコーティングの厚さが1mm以下であって、その表面の水滴との接触角が100°を超えている場合には、多結晶体の発生率が70%以上となってフッ化カルシウム (CaF₂) の単結晶を育成することが困難であることが判明した。

【0039】

【表1】

	ルツボ内面と 水滴との接触角	GCコーティング の厚み	評価
実施例1	85°	2.0mm	○
実施例2	90°	1.5mm	○
実施例3	100°	1.5mm	○
比較例1	107°	1.0mm	×
比較例2	127°	0mm	×

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の一実施形態に係るルツボを備えた真空VB炉の概略構造を示す模式図である。

【図2】図1に示した一実施形態に係るルツボの構造を示す断面図である。

【図3】図1に示したルツボを真空VB炉2内で極微速度で下降させる育成速度を1.0mm/hとした場合に得られた結晶中の結晶方位の分布状況を示す図である。

【図4】図1に示したルツボを真空VB炉2内で極微速度で下降させる育成速度を2.0mm/hとした場合に得られた結晶中の結晶方位の分布状況を示す図である。

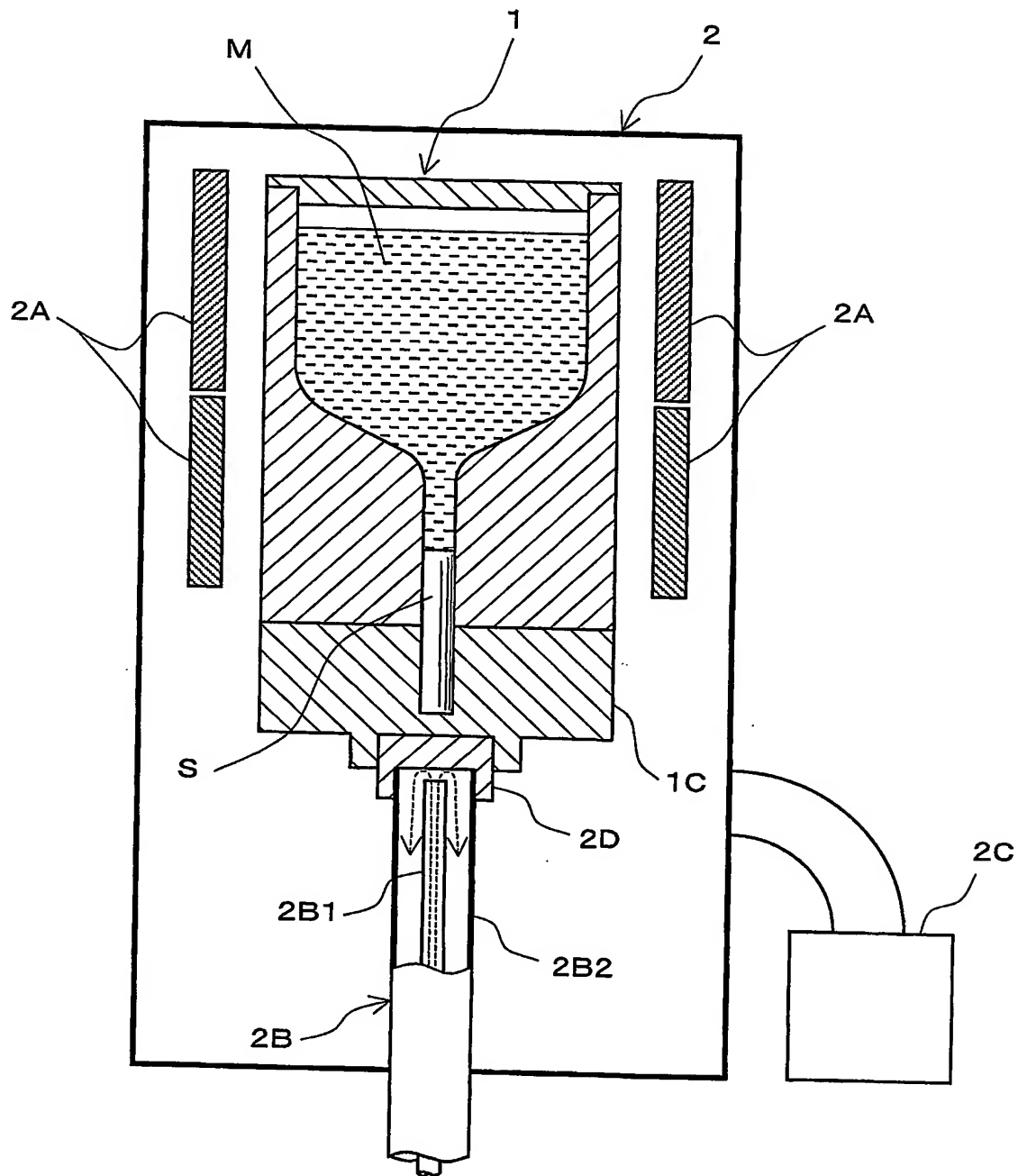
【符号の説明】

【0041】

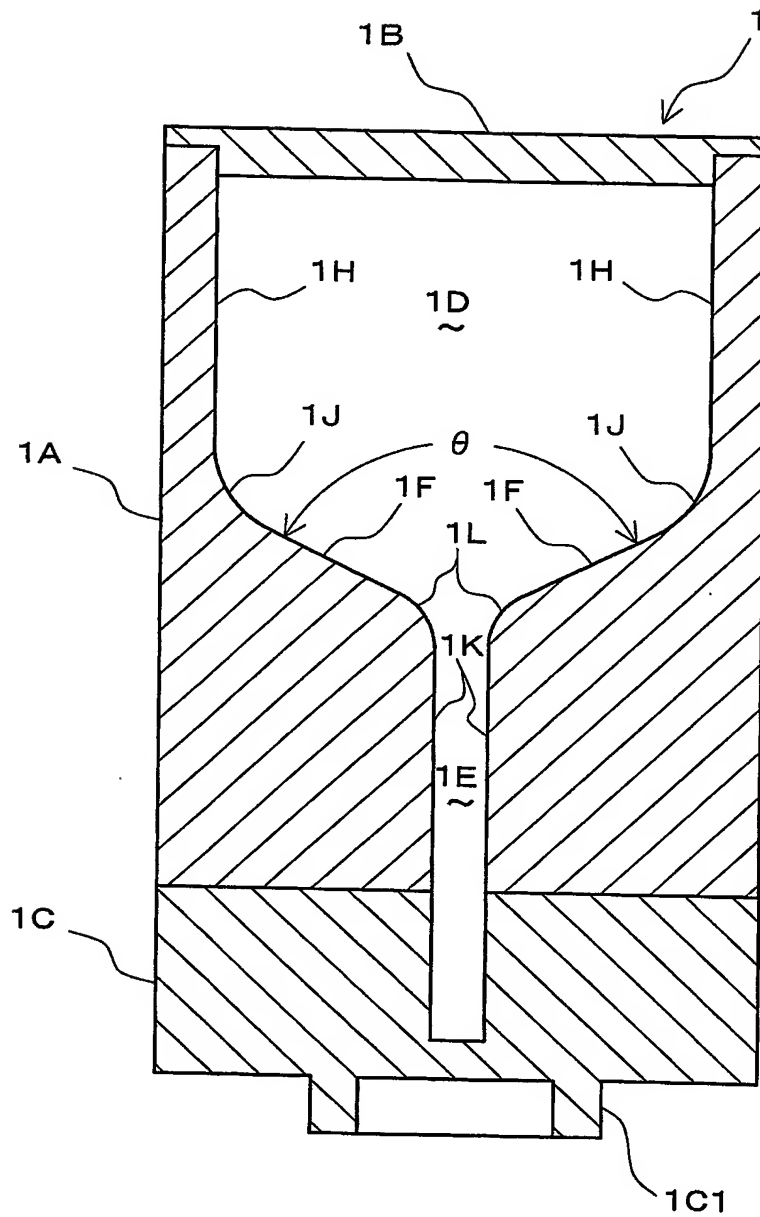
- 1 ルツボ
- 1A ルツボ本体
- 1B 蓋部材
- 1C 底部材
- 1D 原料収容部
- 1E シード収容部
- 1F コーン面
- 1H 原料収容部の壁面
- 1J 凹曲面

- 1 K シード収容部の壁面
- 1 L 凸曲面
- 2 真空 V B 炉
- 2 A ヒータ
- 2 B シャフト
- 2 C 真空ポンプ
- 2 D 伝熱部材
- M フッ化カルシウム (CaF_2) の原料
- S フッ化カルシウム (CaF_2) のシード (種子結晶)

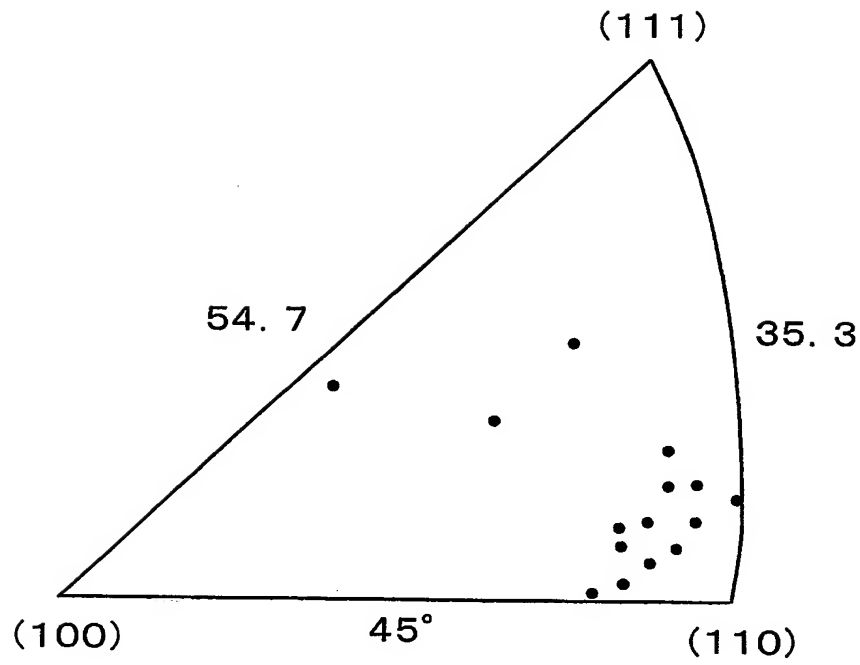
【書類名】 図面
【図 1】



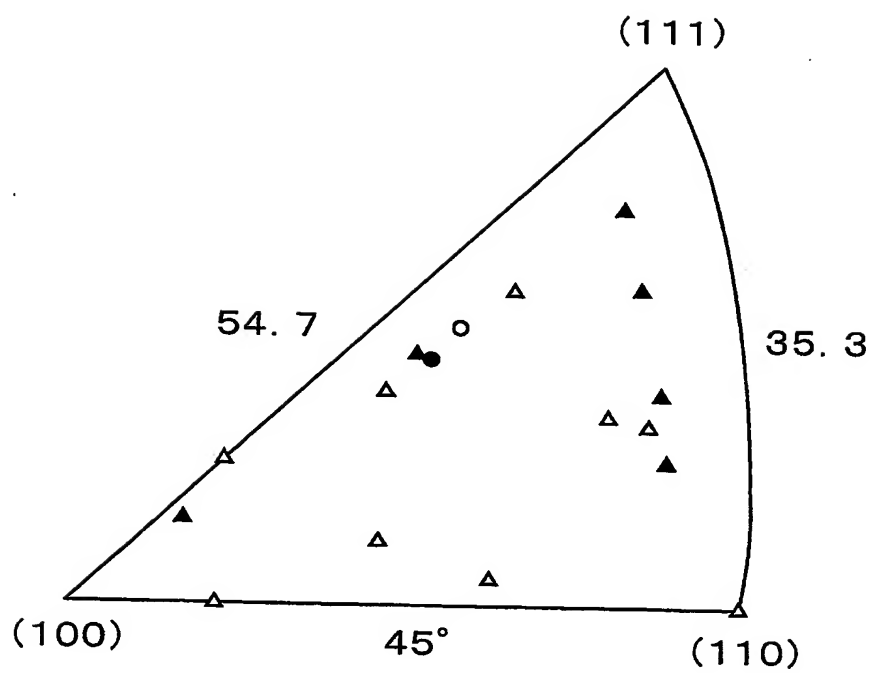
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 多結晶化を防止してフッ化カルシウムの単結晶を確実に育成することができるルツボを提供する。

【解決手段】 ガラス状カーボン (GC) でコーティングされた原料収容部 1D の壁面 1H、凹曲面 1J、コーン面 1F、凸曲面 1L、シード収容部 1E の壁面 1K からなるルツボ内面と水滴との接触角が 90° となるようルツボ内面が仕上げられているため、ルツボ内で熔融されたフッ化カルシウム (CaF_2) が冷却により収縮する際、フッ化カルシウム (CaF_2) がルツボ内面から容易に離れるため、フッ化カルシウム (CaF_2) の結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。その結果、フッ化カルシウム (CaF_2) の単結晶が容易に育成される。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 2 7 0 7 7 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 5 5]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 7 月 2 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名

日立化成工業株式会社